Beiträge zur Kenntniss

der

β-Anilidobrenzweinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

bei der

philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 14. März 1891, Mittags 12 Uhr,

von

Oswald Scharfenberg
aus Düsseldorf.

Opponenten:

Herr Dr. phil. Hans Reitter, 1. Unterrichtsassistent für analyt. Chemie.
Herr Dr. phil. Wilhelm Kerp.
Herr cand. phil. Ferdinand Biernaux.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1891.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Reissert mehrere Abhandlungen, in denen er seine Ansichten niederlegte über die durch Erhitzen der β-Anilidobrenzweinsäure entstehenden Kondensationsprodukte.

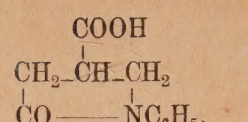
Schiller-Wechsler[1]) hatte durch Addition von Blausäure an Acetessigester, Umsetzung des gebildeten Oxynitrils mit Anilin und nachfolgender Verseifung mit Schwefelsäure und Kalilauge β-Anilidobrenzweinsäure erhalten. Bei der Destillation derselben beobachtete Schiller-Wechsler die Entstehung eines bei 98° schmelzenden Körpers, der aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln erhalten wurde.

In Kalilauge löste sich diese Verbindung beim Erhitzen auf und aus der alkalischen Lösung wurde durch Schwefelsäure ein Körper gefällt, welcher bei 162°—163° schmolz und stark saure Eigenschaften zeigte.

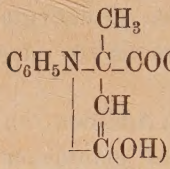
Diese beiden Verbindungen hielt Reissert anfangs für Derivate des Chinolins und zwar letztere für γ-Ketotetrahydrochinaldincarbonsäure, erstere für das innere Anhydrid dieser Säure.

Jedoch, veranlasst durch die Ergebnisse der Reduktion und Oxydation jener beiden Substanzen, liess er seine frühere Ansicht fallen und, wohl in erster Linie angeregt durch die Arbeit von Anschütz und Reuter über die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure[2]), in welcher für dieselbe die Konstitution eines γ-Lactams

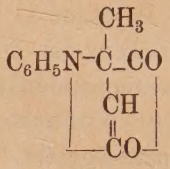
1) Berl. Ber. (1885) 18, 1048.
2) Berl. Ber. (1886) 19, 958.



nachgewiesen wurde, glaubte er obenerwähnten Verbindungen eine ähnliche lactamartige Formulierung zuschreiben zu müssen und nannte sie nun Pyranilpyroïnsäure und Pyranilpyroïnlacton[1]).



Pyranilpyroïnsäure.



Pyranilpyroïnlacton.

Als nun Michael darauf aufmerksam machte, dass die Kondensationsprodukte Schiller-Wechsler's ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften nach wohl nichts anderes als Citraconanil und Citraconanilsäure seien[2]), trug Reissert, nachdem er die Identität zugegeben, kein Bedenken, die alten Formeln für jene längstbekannten Körper zu Gunsten seiner neuen Ausdrücke zu verwerfen.

War Reissert's Ansicht die richtige, waren also Citraconanil und Citraconanilsäure keine eigentlichen Derivate der Citraconsäure, so fiel damit in erster Linie der wichtigste Beweis für die von Anschütz aufgestellte γ-Dioxylactonformel der Citraconsäure fort, welcher auf der Thatsache beruhte, dass die durch Aufspaltung des Citraconanils erhaltene Anilsäure beim Verseifen Mesaconsäure lieferte. Fernerhin mussten eine Reihe von Thatsachen der verschiedenen Abhandlungen von Anschütz und Reuter über die Einwirkung von Anilin auf Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ganz anders gedeutet werden, als dies bisher geschehen war.

---

1) Berl. Ber. (1888) 21, 1362.

2) Americ. Chem. Journ. (1887) 9, 187.

Diese Gründe veranlassten Herrn Prof. Anschütz zum Teil in Gemeinschaft mit Hensel die Versuche Reissert's zu wiederholen[1]).

Bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure (Citraconanilsäure) behauptete Reissert, neben Oxanilsäure auch Anilbernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N{=}C{-}COOH \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad CH_2{-}COOH. \end{array}$$

erhalten zu haben[2]) und dies war der Hauptgrund, weshalb er derselben obenangeführte lactamartige Konstitution zuschrieb.

Anschütz und Hensel fanden jedoch, dass bei der Oxydation der Citraconanilsäure nur Oxanilsäure neben Oxalsäure und Kohlensäure entstand, sodass ein Beweis für die der Citraconanilsäure von Reissert gegebene Konstitutionsformel aus der Oxydation dieser Säure nicht hergeleitet werden kann.

Die von Reissert durch Reduktion erhaltene Dihydropyranilpyroïnsäure und das aus derselben durch Erhitzen dargestellte Dihydropyranilpyroïnlacton erwiesen sich durch den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Brenzweinanilsäure und Brenzweinanil.

Die Richtigkeit der alten Auffassung des Citraconanils und der Citraconanilsäure wurde durch folgende Reaktionen bewiesen[3]):

1. Mesaconanilsäure[4]) entsteht beim Vermischen ätherischer Lösungen von Citraconsäureanhydrid und Anilin.

2. Mesaconanilsäure liefert beim Erhitzen Citraconanil.

---

1) Ann. (1888) 246, 115—123. Ann. (1888) 246, 269—281.

2) Berl. Ber. (1888) 21, 1371.

3) Berl. Ber. (1890) 23, 891.

4) Unter Mesaconanilsäure ist hier die Gottlieb'sche Citraconanilsäure gemeint, der später von Anschütz obiger Name gegeben wurde auf Grund ihrer Spaltung in Anilin und Mesaconsäure.

3. Citraconanil geht durch Barytwasser in Mesaconanilsäure über.

4. Mesaconanilsäure wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge gespalten in Mesaconsäure und Anilin.

1'. Brenzweinsäureanhydrid und Anilin liefern beim Vermischen ihrer ätherischen Lösungen Brenzweinanilsäure.

2'. Brenzweinanilsäure geht beim kurzen Kochen mit konzentrierter Salzsäure, oder beim Erhitzen in Brenzweinanil über.

3'. Brenzweinanil geht durch Barytwasser in Brenzweinanilsäure über.

4'. Brenzweinanilsäure wird durch andauerndes Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Brenzweinsäure und Anilin gespalten.

Der Zusammenhang zwischen diesen beiden sich entsprechenden Reihen wurde durch folgende Reaktionen hergestellt. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht Mesaconanilsäure in Brenzweinanilsäure, durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub Citraconanil in Brenzweinanil über.

Durch diese Beweisführung gezwungen gab Reissert seine früheren Formeln für Citraconanil und Citraconanilsäure auf; dagegen hielt er die Existenz der Anilbernsteinsäure, des Oxydationsproduktes seiner Pyranilpyroïnsäure, aufrecht und erklärte die hierauf bezügliche Verschiedenheit der Beobachtung damit, dass die betreffenden Säuren verschieden gewesen.

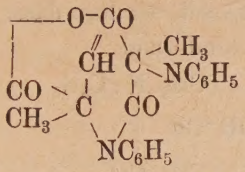
Die Reduktion habe er stets mit Citraconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin ausgeführt, die Oxydation aber mit der, aus dem bei 98° schmelzenden Kondensationsprodukte der β-Anilidobrenzweinsäure erhaltenen Säure. Diese sei die wahre Pyranilpyroïnsäure [1]).

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Anschütz nun unterzog ich mich der Aufgabe, das aus β-Anilidobrenzweinsäure entstehende Kondensationsprodukt und die da-

1) Berl. Ber. (1889) 22, 2285. 2286.

raus gewonnene Säure auf ihre Identität mit Citraconanil und Citraconanilsäure hin zu prüfen.

Der Lauf der Untersuchung brachte es mit sich, dass ich mich auch mit einem zweiten Kondensationsprodukte, welches Reissert neben dem Pyranilpyroïnlacton aus der β-Anilidobrenzweinsäure erhalten hatte, näher beschäftigte. Reissert hielt dasselbe für einen Pyridinabkömmling von der Konstitution



und gab ihm den Namen: „N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton“[1]).

Ich will hier gleich bemerken, dass meine Arbeiten über diesen Körper die von Reissert angenommene Konstitution als irrig erwiesen haben.

Die Erkennung der wahren Natur dieser Verbindung klärte die Vorgänge auf, welche sich bei der Kondensation der β-Anilidobrenzweinsäure durch Erhitzen abspielen.

Es bildet diese Untersuchung der Kondensationsprodukte, welche die β-Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen liefert, den ersten Teil der vorliegenden Arbeit.

Schon vor der Beschäftigung mit der Frage über die Konstitution der aus β-Anilidobrenzweinsäure erhaltenen Verbindungen hatte ich mich auf Anregung des Herrn Prof. Anschütz damit befasst, die Arbeit von Anschütz und Reuter über die Einwirkung von Anilin auf Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure[2]) in manchen Beziehungen zu vervollständigen. Nach Beantwortung jener Frage, konnte ich der Ausführung dieses Planes näher treten.

---

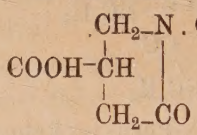
1) Berl. Ber. (1888) 21, 1386.

2) Ann. (1889) 254, 129.

Die erhaltenen Resultate sind im zweiten Abschnitt dieser Schrift niedergelegt.

Nach welchen Richtungen hin ich bisher die drei isomeren Säuren untersucht habe, möge an dieser Stelle kurz angegeben sein.

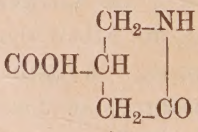
Anschütz und Reuter hatten vor nicht langer Zeit den Beweis geführt, dass die aus Anilin und Itaconsäure dargestellte Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure keine wahre Anilsäure sei, sondern dass, wie schon anfangs erwähnt, ihr die Lactamformel



zukommen müsse.

Sie gelangten zu dieser Folgerung erstens durch die für eine Anilsäure auffallende Beständigkeit gegen verseifende Mittel und durch die schliesslich bewirkte Aufspaltung zu γ-Anidobrenzweinsäure und ferner durch die Synthese der Pseudoitaconanilsäure genannten Säure aus dem γ-Anilidobrenzweinsäureäthylester.

Durch Einwirkung von p-Toluidin, α-Naphtylamin und Phenylhydrazin auf Itaconsäure gelangte ich zu Verbindungen, die ebenfalls als derartige Lactame aufzufassen sind. Insbesondere bemühte ich mich, zu dem Grundkörper dieser Lactame, dem Lactam der γ-Amidobrenzweinsäure



zu gelangen.

In engem Zusammenhange mit letzterem Unternehmen stehen die an zweiter Stelle beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf Anhydride der Itaconsäure uud Citraconsäure.

Schon früher hatte Crasso[1]) die Einwirkung von Ammoniak auf Citraconsäureanhydrid untersucht und das Ammoniumsalz der Citraconaminsäure unter Händen gehabt

Gottlieb[2]) hatte ebenfalls jenes citraconaminsaure Ammonium erhalten durch Kochen von Citraconimid mit wässrigem Ammoniak, konnte jedoch weder dies oder die freie Säure isolieren, noch deren Salze in reiner, zur Analyse tauglichen Form darstellen.

Nun hat Anschütz[3]) in neuester Zeit durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf die ätherische Lösung von Maleïnsäureanhydrid eine Verbindung dargestellt, die als maleïnaminsaures Ammonium aufzufassen ist und aus deren konzentrierter wässrigen Lösung Salzsäure die freie Aminsäure abscheidet.

Diese Darstellungsmethode versuchte ich bei den Anhydriden der Itaconsäure und Citraconsäure.

In derselben Abhandlung, in welcher die Darstellung der Maleïnsäure beschrieben wird, teilt Anschütz auch die Auffindung einer der Maleïnsäure isomeren Anilsäure mit, die er, ihrer Bildung aus einem Fumarsäureabkömmling gemäss, Fumaranilsäure nannte. Gemeinsam mit Gerlings gelang es Anschütz aus Fumarylchlorid und Anilin das Fumaranilsäurechlorid

$$\begin{matrix} CH\text{-}COCl \\ \| \\ CH\text{-}CO\text{-}NHC_6H_5 \end{matrix}$$

darzustellen und dieses lieferte durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl oben erwähnte neue Anilsäure.

Interessant war es nun zu verfolgen, wie sich die Verhältnisse bei der der Fumarsäure so ähnlichen Mesaconsäure gestalten würden, überhaupt zu untersuchen, in welcher Weise Anilin auf die Chloride der Mesaconsäure,

---

1) Ann. (1840) 34, 72.
2) Ann. (1851) 77, 276.
3) Ann. (1890) 259, 138.

Citraconsäure und Itaconsäure einwirkt. Diese Untersuchung bildet den letzten Teil meiner Arbeit.

Der Übersicht halber sei die Einteilung derselben noch einmal kurz zusammengestellt.

A. Untersuchung der Kondensationsprodukte der β-Anilidobrenzweinsäure.
   a. Nachweis der Identität des Pyranilpyroïnlactons mit Citraconanil.
   b. Konstitution des sog. N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelactons.

B. Beiträge zur Kenntnis der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.
   a. Einwirkung von p-Toluidin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak auf Itaconsäure.
   b. Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride der Itaconsäure und Citraconsäure.
   c. Einwirkung von Anilin auf die Chloride der drei isomeren Säuren.

A. Konstitution der aus β-Anilidobrenzweinsäure entstehenden Kondensationsprodukte.

a) Identität des Pyranilpyroïnlactons mit Citraconanil.

Bei der Darstellung der β-Anilidobrenzweinsäure erhält man die beste Ausbeute, wenn man die mit Anilin versetzte ätherische Lösung des Additionsproduktes von Blausäure an Acetessigester vier Wochen sich selbst überlässt, den Äther darauf absaugt und das Reaktionsprodukt in die drei- bis vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure einträgt. Aus 100 g Acetessigester erhielt ich so bis 85 g Anilidobrenzweinaminsäureäthyläther. Die weitere Verarbeitung desselben geschah nach den Angaben Reissert's.

Nach Schiller-Wechsler[1]), wie auch nach Reissert[2]) krystallisiert die β-Anilidobrenzweinsäure mit einem Molekül Krystallwasser. Ich erhielt die Säure aus in der Hitze sehr konzentrierter Lösung beim Erkalten in spitzen prismatischen Krystallen ohne Krystallwasser.

1) 0,1390 g Säure lieferten 0,3015 g CO_2 und 0,0760 g H_2O
2) 0,1755 g „ „ 0,3495 g „ „ 0,0940 g „

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$		Gefunden. I	II
C	59.19	59.15	58.97
H	5.83	6.07	5.95
N	6.28	—	—
O	28.70	—	—

Um diesen Widerspruch mit den Angaben Schiller-Wechsler's und Reissert's und der von mir gefundenen Thatsache aufzuklären, wurde die β-Anilidobrenzweinsäure unter folgenden Bedingungen aus Wasser krystallisiert.

I. Eine Probe der Säure wurde aus heisser, sehr konzentrierter Lösung durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe in der Hitze als Krystallpulver abgeschieden.

II. Ein andrer Teil der Säure wurde durch rasches Erkalten der heissen Lösung zum Krystallisieren gebracht.

III. Eine dritte Probe wurde durch allmähliches Krystallisieren der langsam erkaltenden Lösung erhalten.

Die Analyse der nach Probe I erhaltenen Säure gab Werte, die für krystallwasserfreie β-Anilidobrenzweinsäure stimmten.

---

1) Berl. Ber. (1885) 18, 1038.
2) Berl. Ber. (1888) 21, 1363.

0,2065 g Säure gaben 0,4490 g CO_2 und 0,1100 g H_2O

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_4$	Gefunden.
C 59.19	59.29
H 5.83	5.91.

Die Elementaranalyse der Probe III gab auf β-Anilidobrenzweinsäure, die wie Reissert's Säure ein Molekül Krystallwasser enthielt, stimmende Zahlen.

0,1930 g Säure lieferten 0,3860 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	Gefunden.
C 54.77	54.54
H 6.23	6.33.

Die Probe II lieferte Werte, die nahe an den für die krystallwasserfreie Säure berechneten lagen. Sie bestand demnach aus einem Gemenge von viel wasserfreier mit etwas krystallwasserhaltiger Säure.

1) 0,2155 g lieferten 0,4590 g CO_2 und 0,1170 g H_2O
2) 0,1972 g „ 0,4225 g „ „ 0,1090 g „

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gefunden. 1.	2.
C 54.77	59.19	58.08	58.43
H 6.23	5.83	6.03	6.14

0,6045 g exsiccatortrockne β-Anilidobrenzweinsäure der Probe III verloren bei ½stündigem Erhitzen auf 90—100° 0,047 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O$	Gefunden.
H_2O 7.47	7.77.

Mehrere andere Wasserbestimmungen ergaben 1—3% Wasser zuviel, was, wie schon Reissert angiebt, an einer weitergehenden Zersetzung der wasserfreien β-Anilidobrenzweinsäure liegt.

Zur Darstellung des sog. Pyranilpyroïnlactons wurde zunächst nach Reissert's Vorschrift β-Anilidobrenzweinsäure in geschlossenem Rohr auf 180° erhitzt und die nach dem Erkalten abgeschiedenen langen feinen Nadeln aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Pro-

dukt bildet spröde, feine, etwas gelbliche Nadeln, die bei 98° schmolzen, also nach ihren Eigenschaften auf jeden Fall das Pyranilpyroïnlacton Reissert's waren.

Da das Citraconanil unter einem Druck von etwa 12 mm bei 172° siedet, eine Eigenschaft, die das Pyranilpyroïnlacton Reissert's mit dem Citraconanil gemein hat, so hielt ich es für zweckmässiger, zu seiner Darstellung β-Anilidobrenzweinsäure unter 12 mm Druck zu destillieren.

Die β-Anilidobrenzweinsäure destilliert fast ohne Rückstand; 5 g der Säure lieferten bis zu 3 g umkrystallisiertes reines Pyranilpyroïnlacton.

Wie nun im Folgenden gezeigt werden soll, hat dieses vermeintliche Pyranilpyroïnlacton genau die gleichen physikalischen wie chemischen Eigenschaften wie das Citraconanil.

Durch Lösen in warmem Barytwasser und Fällen mit Salzsäure geht das Pyranilpyroïnlacton in eine Säure über, deren Identität mit Citraconanilsäure aus folgenden Thatsachen hervorgeht.

Die Säure aus Pyranilpyroïnlacton schmilzt bei 153°, wie die Citraconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin. Mit Natriumamalgam reduciert geht sie in die bei 143° schmelzende Brenzweinanilsäure über, aus der durch kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure Brenzweinanil, dem der Schmelzpunkt 103° bis 104° zukommt, entsteht. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure zerfällt die Brenzweinanilsäure unter Wasseraufnahme in Brenzweinsäure und Anilin. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte die so erhaltene gewöhnliche Brenzweinsäure den richtigen Schmelzpunkt 111—112°.

Mit Zinkstaub und Eisessig reduciert, gab das Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure gleich dem Citraconanil aus Citraconsäureanhydrid und Anilin das bei 103—104° schmelzende Brenzweinanil.

Aus diesem Verhalten des Pyranilpyroïnlactons folgt, dass es nicht isomer, sondern identisch mit Citraconanil ist.

Wie gross in Wirklichkeit die Neigung der Monoanilinderivate der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist, sich in der Hitze in Citraconanil umzuwandeln, zeigt die schon Gottlieb bekannte Thatsache, dass sich bei der Destillation der so beständigen Pseudoitaconanilsäure in nicht geringer Menge letzteres bildet. Wenn selbst das Lactam der γ-Anilidobrenzweinsäure in Citraconanil übergeht, so ist zu erwarten, dass dasselbe geschieht bei der viel unbeständigeren β-Anilidobrenzweinsäure.

Vervollständigt wird der Beweis für die Identität des Pyranilpyroïnlactons mit Citraconanil noch durch die vergleichenden Messungen von Krystallen des nach verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Citraconanils. Herr Prof. Hintze hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung folgender drei bei 98° schmelzender Präparate von Citraconanil:

Nr. 1 erhalten durch Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure (Reissert's Pyranilpyroïnlacton),

Nr. 2 erhalten durch Erhitzen von Citraconsäure und Anilin,

Nr. 3 erhalten durch Erhitzen von Pseudoitaconanilsäure,

unter seiner Leitung durch Herrn Dr. E. Jenssen ausführen zu lassen und teilt darüber Folgendes mit:

„Citraconanil". Am besten und vollständigsten messbar ist Präparat Nr. 1, Reisserts Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure; an diesem wurden zunächst folgenden Messungen vorgenommen:

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 2{,}7575 : 1 : 1{,}8152$$

$$\beta = 51^{\circ}\,17'$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)\,\infty P$
$a = (100)\,\infty P\infty$
$c = (001)\,o\,P$
$x = (\bar{1}01) + P\infty$
$y = (\bar{2}01) + 2P\infty.$

	Berechnet	Beobachtet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	130° 8′	130° 12′
$m:c = (110):(001)$	74° 42′	74° 43′
$c:x = (00\bar{1}):(10\bar{1})$	39° 38′	39° 22′
$c:y = (00\bar{1}):(20\bar{1})$	—	80° 15′
$a:y = (100):(20\bar{1})$	—	48° 28′
$y:m = (20\bar{1}):(110)$	—	73° 46′
$m:x = (10\bar{1}):(110)$	89° 10′	88° 56′.

Die honiggelben Krystalle sind nach der Symmetrieaxe gestreckt; a(100) meist von geringer Ausdehnung. Ebene der optischen Axe ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, steht nahezu senkrecht auf a(100). Eine natürliche Platte ergab für gelbes Licht:

$2Ha = 11°6'$
$2E = 14°56'.$

Die Identität des Präparates Nr. 2, Citraconanil aus Citraconsäure und Anilin, sowie Nr. 3, Citraconanil aus Pseudoitaconanilsäure mit Nr. 1, Reissert's Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure folgt aus den gleichen optischen Eigenschaften. Drei entsprechende Platten ergaben

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
2Ha	11°6′	11°22′	11°35′.

Durch Messung liess sich die Gleichheit folgender Winkel nachweisen:

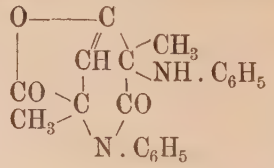
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3
$c:y\ (00\bar{1}):(20\bar{1})$	80° 15′	80° 12′	80° 24′
$y:a\ (20\bar{1}):(100)$	48° 28′	48° 25′	48° 31′

Seitliche Endflächen, dem Prisma m(110) angehörig, waren an den Präparaten Nr. 2 und 3 nicht messbar, weil an allen vorliegenden Krystallen zerbrochen, doch wird die Identität der drei Präparate durch vorstehende Messungen über allen Zweifel erhoben".

b. Konstitution des N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α$_1$-dimethyl-β-anilido-α$_1$-tetrahydropyridin-carbonsäurelactons.

Beim Erhilzen der β-Anilidobrenzweinsäure über ihren Schmelzpunkt hatte Reissert ausser der Bildung seines Pyranilpyroïnlactons (Citraconanil) auch noch die Entstehung einer indifferenten Substanz vom Schmelzpunkte 135° beobachtet[1]). Nach seinen Angaben treten beide Körper im Reaktionsprodukte in etwa gleichen Mengen auf.

Ihre Trennung bewirkte er durch Waschen mit Aether, in welchem die neue Verbindung schwer löslich ist. Seinen Analysen zufolge fand Reissert die Zusammensetzung dieses Körpers zu $C_{20}H_{18}N_2O_3$ und glaubte, was seine Konstitution anbetraf, ihn für einen Pyridinabkömmling halten zu müssen. Er stellte für ihn die Formel auf:



und nannte ihn: N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α$_1$-dimethyl-β-anilido-α$_1$-tetrahydropyridincarbonsäurelacton.

In seiner ersten Abhandlung über diese neue Verbindung stellt er seine Ansichten über dieselbe als noch nicht ganz sichere hin; er schreibt darin[2]): „Ueber die Konstitution dieses aus der Anilidobrenzweinsäure erhaltenen,

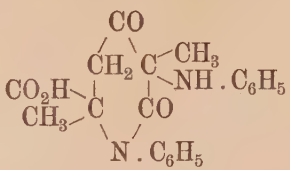
1) Berl. Ber. (1888) 21, 1385.
2) Berl. Ber. (1888) 21, 1386.

kompliziert zusammengesetzten Kondensationsproduktes, sowie seiner Derivate haben die von mir angestellten Versuche einen definitiven Aufschluss nicht gegeben; wenn ich daher im Folgenden den genannten Verbindungen bestimmte Formeln und Namen beilege, so geschieht das mit allem Vorbehalte. Die Gründe, welche mich veranlasst haben, den hier beschriebenen Körpern die von mir gewählten Formeln zuzuerteilen, werden weiter unten in Kürze ausgeführt werden."

Im Anfange der folgenden Arbeit jedoch heisst es [1]): „Ich will hier gleich bemerken, dass meine weiteren Arbeiten über diesen Körper diese früher angenommene Konstitution durchaus bestätigt haben."

Worin die Gründe für die Auffassung jenes Körpers als Pyridinderivat von der angegebenen Konstitution bestanden, möge hier kurz auseinander gesetzt sein.

Durch Lösen seines Lactons in Natronlauge und darauffolgender Neutralisation mit Schwefelsäure erhielt Reissert eine Säure, die er sich durch Aufspaltung des Lactonringes entstanden denkt:



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf diesen Körper beobachtet er folgende Thatsachen [2]):

1) „Eine Nitrosogruppe tritt in die Imidgruppe des Anilinrestes ein,

2) die Carboxylgruppe wird abgespalten,

3) das an Stelle der Carboxylgruppe getretene Wasserstoffatom wird mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2-Gruppe aboxydiert."

1) Berl. Ber. (1890) 23, 542.

2) Berl. Ber. (1888) 21, 1389.

Aus dem Eintritt nur einer Nitrosogruppe schliesst Reissert, dass von den beiden vorhandenen Anilinresten einer noch eine Imidgruppe enthält, während der andere doppelt gebunden ist, also wahrscheinlich einem ringförmigen Komplexe angehöre. Die Aboxydation der beiden Wasserstoffatome erinnert ihn an eine ganz analoge Reaktion, welche Hantzsch beim Dihydrocollidincarbonsäureäther beobachtete.

Da er durch die Reduktion und Oxydation des Lactons keine weiteren Aufschlüsse über die Richtigkeit seiner Auffassung erhalten konnte, wandte er sich zur Einwirkung von Brom auf dasselbe und glaubte hier zum Ziele gelangt zu sein.

Durch Mischen der Lösungen der Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ (1 Mol.) und des Broms (2 Mol.) in Chloroform erhielt er das bromwasserstoffsaure Salz einer Base, der er folgende Formel zuschreibt:

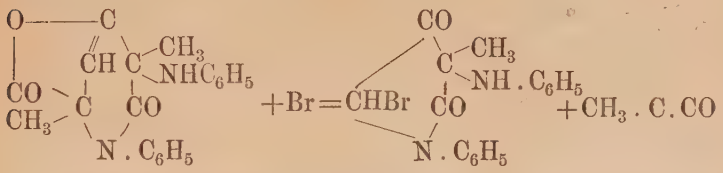
$$C_{17}H_{15}N_2O_2Br = \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad CO-C\begin{cases} CH_3 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad Br\underset{\diagdown N.C_6H_5}{CH} \quad \underset{\diagup}{CO} \end{array}$$

Was die Entstehung dieses Körpers aus dem Lacton anbetrifft, so macht Reissert darauf aufmerksam, dass letztere Verbindung einen Komplex von drei Kohlenstoffatomen abgespalten habe. Diese Kohlenstoffatome standen in derselben in einer α-Stellung des Pyridinringes. Dass eine derartige Atomgruppe bei der Einwirkung von Säuren herausgespalten werden könne, sei einmal von Hantzsch beobachtet worden. In diesem Falle habe der Pyridinring in der β-Stellung eine Carboxylgruppe enthalten, welche nach Herausspaltung des α-Kohlenstoffatoms an dessen Stelle mit dem Stickstoffatom in Reaktion getreten sei und so die Schliessung eines neuen Pyridinringes veranlasst habe. In dem vorliegenden Falle habe nun eine

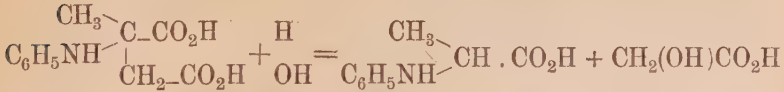
ganz ähnliche Reaktion stattgefunden. Diese formuliert Reissert folgendermassen:

„Das Lacton enthält nach der obigen Formel eine doppelte Bindung, hier wird also die Einwirkung des Broms statthaben, indem diese doppelte Bindung durch Bromaddition in die einfache übergeht. Dadurch wird aber die Lactonbindung notwendig gesprengt und nun wird die ganze Gruppe $CH_3.C.CO$ abgespalten, während gleichzeitig das β-Kohlenstoffatom mit dem Stickstoff in Bindung tritt.

Der Vorgang lässt sich durch die folgenden Formeln wiedergeben":

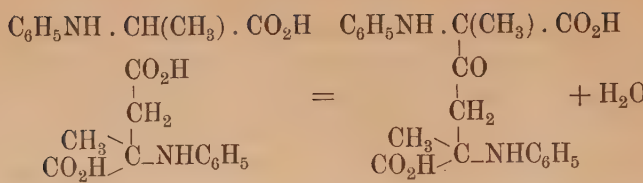


In welcher Gestalt der Rest $CH_3.C.CO$ auftrat, konnte Reissert nicht feststellen. Dass das Brom sich im Phenylreste befinde, hält er nicht für wahrscheinlich, da es sich viel schwerer durch Wasserstoff ersetzen liesse, als dies gewöhnlich bei bromierten Anilinen der Fall sei. Die Entstehung des Lactons stellt Reissert sich in folgender Weise vor [1]). Beim Erhitzen der β-Anilidobrenzweinsäure spaltet sich ein Teil derselben in Glycolsäure und α-Anilidopropionsäure:

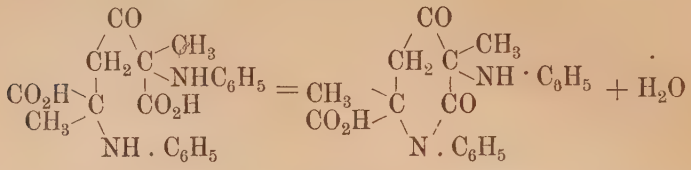


Die Anilidopropionsäure kondensiert sich mit einem weiteren Molekül Anilidobrenzweinsäure in der Art, dass eine Carboxylgruppe der letzteren an das α-Kohlenstoffatom der ersteren herantritt:

1) Berl. Ber. (1888) 21, 1390.



Ein solches Kondensationrprodukt aber könnte leicht eine Säure liefern, wie die durch Aufspaltung des Lactons erhaltene:



Inwieweit diese Gründe und Anschauungen einer unbefangenen Kritik Stand halten, ist vorläufig gleichgültig; hinfällig werden sie, wenn nachgewiesen ist, dass das Lacton garnicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_2O_3$ besitzt; und die hat es wirklich nicht.

Bei der Destillation der β-Anilidobrenzweinsäure unter vermindertem Druck zur Darstellung des Pyranilpyroïnlactons hatte sich das zweite Kondensationsprodukt nur in kaum nennenswerten Mengen gebildet. Ich stellte es deshalb in folgender Art dar. In 5 g β-Anilidobrenzweinsäure wurden in offenen Gefässen solange auf 180° erhitzt, bis das Schäumen aufhörte. Das syrupöse Reaktionsgemenge wurde in Aether gelöst und die Lösung filtriert. Sofort nach letzterer Operation begann die Ausscheidung der verlangten Verbindung. Diese Darstellungsweise lieferte eine Ausbeute von höchstens 20 % des Ausgangsmaterials. Die Analysen des erhaltenen Produktes stimmten mit denen Reissert's nicht überein, sondern ergaben die empirische Formel $C_{17}H_{16}N_2O_2$.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die β-Anilidobrenzweinsäure sich beim Erhitzen in Anilin und Citracon-

säure spalte und durch Vereinigung dieser beiden Komponenten sich unter Wasseraustritt Citraconanil bilde, schien es möglich, dass in analoger Weise sich ein Teil des Anilins mit unzersetzter Anilidobrenzweinsäure zu β-Anilidobrenzweinanil vereinige, welcher Verbindung die Summenformel $C_{17}H_{16}N_2O_2$ zukommt. War dies der Fall, so musste durch Erhitzen der β-Anilidobrenzweinsäure mit Anilin ausschliesslich das β-Anilidobrenzweinanil entstehen. In der That erhielt ich bei der Ausführung dieses Versuches aus je 5 g Säure stets etwa 3 g des fraglichen Körpers, während nur wenig Citraconanil entstand.

Das Resultat der Analysen ist folgendes:

1) 0,1693 g Subst. lieferten 0,4528 g CO_2 und 0,0935 g H_2O.
2) 0,1655 g „ „ 0,4420 g „ „ 0,0920 g „
3) 0,2540 g „ „ 22,6 ccm N bei 21° u. 765 mm.

	Berechnet für		Gefunden.		
	$C_{20}H_{18}N_2O_3$	$C_{17}H_{16}N_2O_2$	1.	2.	3.
C	71.85	72.85	72.91	72.85	—
H	5.39	5.71	6.13	6,17	—
N	8.38	10.00	—	—	10.19
O	14.37	11.43	—	—	—

Analyse 2 wurde mit dem nach letzter Darstellungsweise erhaltenen Produkte ausgeführt. Um mich auf alle Fälle von der Identität desselben mit dem Reissert'schen Kondensationsprodukte zu überzeugen, wurde versucht, es in messbaren Krystallen zu erhalten. Herr Prof. Dr. Hintze in Breslau und Herr Dr. Jenssen hatten die Freundlichkeit, die Krystalle von Anilidobrenzweinanil,

Nr. 1 durch Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure für sich,

Nr. 2 von Anilidobrenzweinsäure mit Anilin erhalten, mit einander und mit den von Fock gemessenen Krystallen Reissert's zu vergleichen und teilen folgendes mit:

„Besser messbar war das Präparat Nr. 2, welches aus β-Anilidobrenzweinsäure durch Erhitzen unter Anilin-

zusatz erhalten worden war. Auf dieses beziehen sich die folgenden Messungen.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Fock: Jenssen:

$a:b:c = 0{,}5109:1:0{,}8069$ $a:b:c = 0{,}8093:1:0{,}5128$

Die Axen a und c sind von uns vertauscht worden, weil dadurch in den von Fock nicht beobachteten m-Flächen ein vertikales Prisma gewonnen wird.

Beobachtete Formen: $m = (110)\,\infty P$, $b = (010)\,\infty P\infty$, $o = (111) - P$, $w = (11\bar{1}) + P$, $s = (12\bar{1}) + 2P2$, $x = (101) - P\infty$.

	Fock:		Jenssen:	
	Berechnet.	Gemessen.	Berechnet.	Gemessen.
$m : b$ 110 : 010	—	—	51° 0′	50° 57′
$o : m$ 111 : $1\bar{1}0$	—	—	50° 30′	50° 22′
$o : o$ 111 : $\bar{1}11$	*	46° 46′	*	46° 37′
$o : w$ 111 : $\bar{1}1\bar{1}$	59° 17′	59° 8′	*	58° 49′
$w : o$ $11\bar{1}$: 111	*	101° 8′	101° 38′	101° 22′
$w : m$ $11\bar{1}$: $1\bar{1}0$	—	—	51° 8′	50° 59′
$w : w$ $\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	*	47° 8′	*	47° 5′
$s : s$ $12\bar{1}$: $\bar{1}2\bar{1}$	82° 20′	82° 8′	82° 6′	82_0 4′
$m : s$ 110 : $12\bar{1}$	—	—	43° 16′	43° 11′
$s : x$ $\bar{1}21$: 101	71° 37′	71° 0′	71° 12′	71° 3′
$x : w$ 101 : $\bar{1}11$	67° 25′	67° 3′	66° 46′	66° 39′

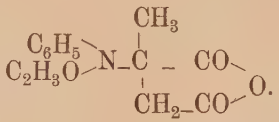
Die farblosen Krystalle sind von oktaëdrischem Habitus durch ungefähr gleiche Ausdehnung von (111) und ($\bar{1}11$). Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Eine Auslöschungsrichtung bildet auf der Symmetrieebene mit der + c-Axe ungefähr einen Winkel von 35°. Eine Platte wurde ungefähr parallel (001) geschliffen; dieselbe liess eine Axe am Rande des Gesichtsfeldes erscheinen.

Die Identität von Nr. 2 mit Nr. 1 wird bewiesen durch folgende Messungen

	2.	1.
$w : w$ $\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	47° 5′	47° 12′
$s : w$ $\bar{1}21$: $\bar{1}11$	17° 36′	17° 28′
$o : o$ 111 : $1\bar{1}1$	46° 37′	46° 34′.

Um den sicheren Beweis der Identität des N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelactons mit β-Anilidobrenzweinanil zu erbringen, musste ich versuchen, entweder letzteres selbst, oder ein leicht erreichbares Derivat desselben zum Vergleiche synthetisch darzustellen. Ich schlug dazu folgenden Weg ein. Aus β-Anilidobrenzweinsäure und Acetylchlorid gelangte ich zum β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid. Dieses lieferte mit Anilin die β-Acetanilidobrenzweinanilsäure. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf dieselbe entstand das β-Acetanilidobrenzweinanil. Zu derselben Verbindung gelangte man nun ebenfalls durch Acetylieren des zweiten Kondensationproduktes der β-Anilidobrenzweinsäure, jenes Reissertschen Pyridinabkömmlings.

β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid.



Beim Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure mit Acetylchlorid geht dieselbe unter Salzsäureentwicklung langsam in Lösung. Destilliert man das überschüssige Acetylchlorid nebst gebildetem Essigsäureanhydrid und Eisessig ab, so bleibt das acetylierte Anhydrid der β-Anilidobrenzweinsäure zurück. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform oder Aether wurde es analysenrein erhalten.

1) 0,1823 g Subst. lieferten 0,4230 g CO_2 und 0,0925 g H_2O
2) 0,1820 g „ „ 0,4220 g „ „ 0,0875 g „

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4$		Gefunden. 1.	2.
C	63.16	63.28	63.23
H	5.26	5.63	5.28
N	5.67	—	—
O	25.91	—	—

Das Anhydrid schmilzt bei 136°. Aus Aether, in welchem es sehr schwer löslich ist, krystallisiert es in kleinen wasser-

hellen Täfelchen, die Herr Prof. Hintze so freundlich war, durch Herrn Stanislaus Jander messen zu lassen.

Krystallform: monoklin.

$a : b : c = 0{,}66654 : 1 : 0{,}90258$

$\beta = 74^0\,42'$.

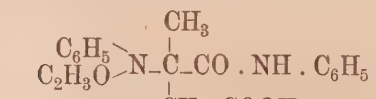
Beobachtete Formen: c=(001)0P, a=(100)∞P∞, m=(110)∞P, n=(121)P_2, o=($\bar{1}21$)P_2, x=($\bar{1}01$)P∞.

a : c (100) : (001)	74° 42′	74° 45′
a : m (100) : ($1\bar{1}0$)	32° 44′	32° 43′
m : m (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	65° 28′	65° 26′
c : n (001) : ($1\bar{2}1$)	*	58° 3′
c : o (001) : ($\bar{1}2\bar{1}$)	*	73° 33′
o : o ($\bar{1}21$) : ($\bar{1}2\bar{1}$)	*	100° 12′
c : x (00$\bar{1}$) : ($10\bar{1}$)	63° 48′	63° 46′
m : x (110) : ($10\bar{1}$)	50° 57′	50° 56′

Die wasserhellen durchsichtigen Krystalle sind meist tafelförmig nach c(001). Die Fläche x($\bar{1}01$) herrscht stets gegen a(100) vor. Die optische Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, steht nahezu senkrecht zur Basis und ist gegen die Normale zur Basis etwas nach hinten geneigt. Die nach c(001) tafelförmigen Krystalle konnten zur Messung des Winkels der optischen Axen benutzt werden. Es ergab sich:

Li.	Na.	Tl.
$2E = 84^0 6'$	$86^0 2'$	$87^0 16'$

β-Acetanilidobrenzweinanilsäure.



Löst man das β-Acetanilidobrenzweinsäureanhydrid in trockenem Aether, Chloroform Benzol oder Aceton und fügt die berechnete Menge Anilin (1 Mol.) zu der Lösung hinzu, so beginnen sich nach einiger Zeit zu konzentrischen

Gruppen vereinigte feine, weisse Nädelchen auszuscheiden. Dieselben stellen die β-Acetanilidobrenzweinanilsäure vor.

Die Analyse der aus Aceton erhaltenen Säure ergab folgende Ziffern:

1) 0,1939 g Säure gaben 0,4745 g CO_2 und 0,1096 g H_2O
2) 0,2439 g „ „ 0,5993 g „ „ 0,1322 g „

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_4$		Gefunden. 1.	2.
C	67.06	66.74	67.02
H	5.88	6.28	6.02
N	8.24	—	—
O	18.82	—	—

Die Anilsäure ist in obenerwähnten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man sie in fächerförmigen Krystallaggregaten mit einem Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Die Analyse der wasserhaltigen Säure ergab folgende Zahlen:

1) 0,1625 g Säure lieferten 0,3810 g CO_2 und 0,0970 g H_2O
2) 0,1650 g „ „ 0,3855 g „ „ 0,0955 g „

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_4 + H_2O$		Gefunden. 1.	2.
C	63.69	63.94	63.71
H	6.15	6.62	6.41.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Säure bis zum konstanten Gewichte im Wassertrockenschranke auf 90—100° erhitzt. Hierbei verloren:

1) 0,3240 g Säure 0,0170 g Wasser
2) 0,3680 g „ 0,0190 g „

Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O_4 + H_2O$		Gefunden. 1.	2.
H_2O	5,03 %	5.24 %	5,16 %.

Die β-Acetanilidobrenzweinanilsäure schmilzt bei 140—141°.

Die aus einer Lösung in Aceton erhaltenen Krystalle erwiesen sich zur Messung geeignet. Die krystallographi-

sche Bestimmung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Hintze von Herrn Dr. Jenssen ausgeführt.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$\beta = 87^0\,34'$

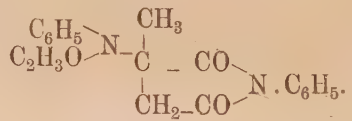
$a : b : c = 0{,}7973 : 1 : 0{,}7642.$

Beobachtete Formen: $m = (110)\,\infty P$, $b = (010)\,\infty \breve{P}\,\infty$
$c = (001)\,0\,P$, $o = (\bar{1}11) + P$.

	Berechnet.	Beobachtet.
$m : m\,(110) : (1\bar{1}0)$	*	$77^0\,4'$
$m : b\,(110) : (010)$	$51^0\,28'$	$51^0\,50'$ appr.
$m : c\,(11\bar{0}) : (00\bar{1})$	*	$88^0\,5'$
$c : o\,(00\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	*	$37^0\,4'$
$o : o\,(11\bar{1}) : (1\bar{1}\bar{1})$	$44^0\,8'$	$44^0\,0'$ appr.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch, nach der Vertikalen und parallel der Prismenkante stark gestreift. Nach $c\,(00\bar{1})$ ist eine deutliche Spaltbarkeit vorhanden. Zur optischen Untersuchung erwiesen sich die Krystalle nicht geeignet.

β-Acetanilidobrenzweinanil.



Kocht man die im Vorhergehenden beschriebene Anilsäure mit Acetylchlorid, bis sie sich in demselben vollständig gelöst hat und destilliert dann überschüssiges Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Eisessig ab, so bleibt das β-Acetanilidobrenzweinanil als weisse Krystallmasse zurück; oft auch bildete der Rückstand eine zähe durchsichtige Masse, die erst nach einiger Zeit erstarrte. Analysenrein wurde das Anil erhalten durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

1) 0,1750 g Anil lieferten 0,4535 g CO_2 und 0,0930 g H_2O
2) 0,1720 g „ „ 0,4450 g „ „ 0,940 g „

3) 0,3080 g Anil lieferten 25 ccm N bei 18° und 752 mm
4) 0,2642 g „ „ 20,1 „ „ „ 18° „ 754,6 „

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O_3$		Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C	70.81	70.67	70.56	—	—
H	5.59	5.90	6.07	—	—
N	8.69	—	—	9.27	8.72
O	14.91	—	—	—	—

War nun das zweite von Reissert erhaltene Kondensationsprodukt der β-Anilidobrenzweinsäure β-Anilidobrenzweinanil, so musste es durch Acetylieren in die zuletzt beschriebene Verbindung sich verwandeln.

Zum Versuche wurde dasselbe daher im zugeschmolzenen Rohr mit salzsäurefreiem Acetylchlorid etwa eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Sehr bald ging es hierbei in Lösung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids blieb eine weisse Krystallmasse zurück, welche sich wie das synthetisch dargestellte β-Acetanilidobrenzweinanil leicht in Alkohol löste und durch Zusatz von Wasser in kleinen weissen Schüppchen sich wieder ausschied. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag ebenfalls bei 169°.

Auch die Analysen stimmten gut mit den für β-Acetanilidobrenzweinanil berechneten Werten überein.

1) 0,1810 g Subst. gaben 0,4715 g CO_2 und 0,0970 g H_2O
2) 0,1805 g „ „ 0,4690 g „ „ 0,0990 g „
3) 0,2665 g „ „ 21,7 ccm N bei 19° und 761 mm
4) 0,2560 g „ „ 20 „ „ „ 18° „ 761 „

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O_3$		Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C	70.81	71.04	70.86	—	—
H	5.59	5.95	6.09	—	—
N	8.69	—	—	9.37	9.03
O	14.91	—	—	—	—

Sowohl das synthetisch dargestellte β-Acetanilidobrenzweinanil, als auch die aus dem zweiten Kondensationsprodukte der β-Anilidobrenzweinsäure erhaltene Acetylverbindung wurde aus einem Gemisch von etwa gleichen Teilen Aceton und Aether umkrystallisiert und so in wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Die vergleichende Untersuchung dieser Krystalle, welche Herr Prof. Hintze so liebenswürdig war durch Herrn Dr. Jenssen ausführen zu lassen, beseitigt jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen.

Krystallsystem: asymmetrisch.

Beobachtete Formen: $a = (100) \infty \bar{P} \infty$, $m = (110) \infty {}'P$,
$n = (1\bar{1}0) \infty {}'P$, $c = (001) 0\,P$.

Die auftretenden Flächen genügten nicht zur Berechnung der Axenelemente. Die Messungen selbst sind auch zwar nur als approximative zu bezeichnen, beweisen aber zweifellos die Identität beider Präparate.

β-Acetanilidobrenzweinanil.

	1) Aus β-Anilidobrenzweinanil	2) aus β-Acetanilidobrenzweinanilsäure
a : m (100) : (110)	47° 4′	47° 44′
a : n (100) : (1$\bar{1}$0)	43° 48′	43° 46′
a : c (100) : (001)	81° 48′	81° 18′
c : n (001) : (1$\bar{1}$0)	74° 56′	74° 25′.

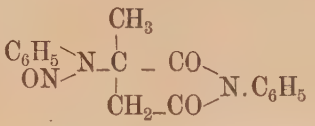
Die farblosen Krystalle sind tafelig nach a(100) ausgebildet, durch welche eine optische Axe schief austritt."

Demnach ist das N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton nichts anderes als β-Anilidobrenzweinanil.

Was die übrigen von Reissert aus seinem Lacton dargestellten Pyridin- und Pyrrol-Derivate anbetrifft, so glaubte ich von einer genauen analytischen Untersuchung derselben umsomehr absehen zu dürfen, als sie sich ungezwungen aus dem β-Anilidobrenzweinanil ableiten lassen

und nur geringen wissenschaftlichen Wert besitzen. Die definitive Richtigstellung dieser Verbindungen möge Herrn Reissert überlassen bleiben.

Erwähnt sei nur noch, dass die N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäure ihrer Entstehung nach wohl β-Anilidobrenzweinanilsäure ist. Dass bei dieser Anilsäure und ihrem entsprechenden Anil von einer Aboxydierung zweier Wasserstoffatome, einer Abspaltung eines Carboxyls oder des Restes $CH_3.C.CO$ bei der Einwirkung von salpetriger Säure resp. Brom keine Rede sein kann, ist selbstverständlich. Durch salpetrige Säure entsteht:



und Brom bildet ein bromiertes Anilidobrenzweinanil.

B. Beiträge zur Kenntnis der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

a. Einwirkung von p-Toluidin, α-Naphtylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak auf Itaconsäure.

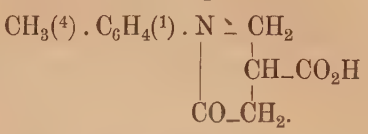
Aehnlich wie Anilin wirken andere primäre aromatische Basen auf Itaconsäure in kochender wässriger Lösung ein, und man wird nicht fehlgehen, wenn man den so erhaltenen schwer löslichen Säuren eine ähnliche Konstitution zuschreibt, wie der Pseudoitaconanilsäure [1]).

Die drei im Nachfolgenden beschriebenen Analoga der Pseudoitaconanilsäure sind alle so dargestellt, dass äquimolekulare Mengen Itaconsäure und der betreffenden Base mit Wasser und zwar dem 10fachen Gewichte der angewandten Itaconsäure, mehrere Stunden am Rückflusskühler

1) Ann. (1889) 254, 143. Berl. Ber. (1888) 21, 958.

gekocht wurden. Die nach dem Erkalten oder schon während des Erhitzens ausgeschiedenen krystallinischen Niederschläge wurden durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt.

Pseudoitacon-p-tolilsäure.

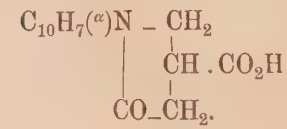


Dieselbe bildet feine weisse Nädelchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind; die Säure ist unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform. Der Schmelzpunkt der Pseudoitacon-p-tolilsäure liegt bei 184—185°. Die Analysen stimmen gut auf die Formel $C_{12}H_{13}NO_3$.

1) 0,2004 g Säure lieferten 0,4832 g CO_2 und 0,1110 g H_2O
2) 0,2118 g „ „ 0,5130 g „ „ 0,1195 g „
3) 0,3075 g „ „ 17,5 ccm N bei 22° und 754 mm

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	65.75	65.76	66.06	—
H	5.94	6.15	6.27	—
N	6.39	—	—	6.39
O	21.92	—	—	—

Pseudoitacon-α-naphtilsäure.

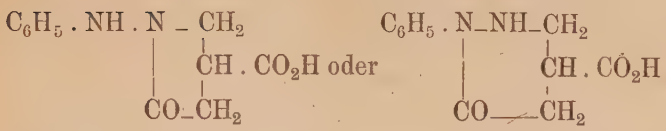


bildet aus heissem Wasser umkrystallisiert ein weisses krystallinisches Pulver. Die in heissem Alkohol lösliche, in Aether und Chloroform sehr wenig lösliche Säure schmilzt bei 205—206°.

1) 0,1512g Säure lieferten 0,3923g CO_2 und 0,0725g H_2O
2) 0,1720g „ „ 0,4455g „ „ 0,0850g „
3) 0,3182g „ „ 15 ccm N bei 24° und 761 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	70.59	70.76	70.64	—
H	5.10	5.32	5.49	—
N	5.49	—	—	5.54
O	18.82	—	—	—

Pseudoitaconphenylhydrazilsäure.



bildet weisse, kleine Prismen, die bei 193—194° schmelzen und sich aus heissem Wasser oder heissem Alkohol umkrystallisieren lassen. In Aether und Chloroform ist die Säure schwer löslich.

1) 0,2007g Säure lieferten 0,4421g CO_2 und 0,1054g H_2O
2) 0,2090g „ „ 0,4593g „ „ 0,1080g „
3) 0,3411g „ „ 38,3 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	60.00	60.08	59.93	—
H	5.45	5.84	5.74	—
N	12.73	—	—	12.57
O	21.82	—	—	—

Was die Versuche bezüglich der Anlagerung von Ammoniak an Itaconsäure resp. Bildung des Lactams der γ-Amidobrenzweinsäure betrifft, so hatten dieselben bis jetzt nur ein negatives Resultat.

b. Einwirkung von Ammoniak auf Itaconsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid.

Itaconsäureanhydrid und Ammoniak.

Leitet man in die Lösung des Itaconsäureanhydrids in trocknem Benzol scharf getrocknetes Ammoniak ein, so beginnt nach einiger Zeit unter Erwärmung der Flüssigkeit eine weisse klebrige Masse an den Wänden des Gefässes sich abzusetzen. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dieselbe das Ammoniumsalz der Itaconaminsäure sein. Nach Entfernung des Benzols durch Waschen mit trocknem Aether wird dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fällt hierauf ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich der Analyse zufolge als Itaconaminsäure erwies.

1) 0,1635 g Subst. lieferten 0,2782 g CO_2 und 0,0848 g H_2O
2) 0,2017 g „ „ 18 ccm N bei 6° und 758,5 mm.

Berechnet für $C_5H_7NO_3$		Gefunden. 1.	2.
C	46.51	46.41	—
H	5.43	5.76	—
N	10.85	—	10.84
O	37.21	—	—

In Wasser ist die Itaconaminsäure leicht löslich und krystallisiert daraus in grossen spiessigen Krystallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 149°. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge spaltet sie Ammoniak ab unter Bildung von Itaconsäure.

Citraconsäureanhydrid und Ammoniak.

Verfährt man in analoger Weise wie mit dem Itaconsäureanhydrid mit dem Anhydrid der Citraconsäure, so erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Aether ein leichtes Pulver bildet.

Die Analysen des frisch bereiteten Präparates ergaben folgende Zahlen.

1) 0,1845 g Subst. lieferten 0,2715 g CO_2 und 0,1185 g H_2O
2) 0,1910 g „ „ 0,2833 g „ „ 0,1220 g „
3) 0,1967 g „ „ 29,5 ccm N bei 4° und 756 mm.
4) 0,1625 g „ „ 24 ccm N „ 4° „ 758,5 mm.

Berechnet für		Gefunden.			
$C_5H_{10}N_2O_3$		1.	2.	3.	4.
C	41.09	40.13	40.45	—	—
H	6.85	7.14	7.09	—	—
N	19.18	—	—	18.32	18.06
O	32.88	—	—	—	—

Wie ersichtlich stimmen die erhaltenen Werte leidlich auf citraconaminsaures Ammoniak. Die Differenz der gefundenen mit den berechneten Werten hat wohl darin seinen Grund, dass das Ammoniaksalz einerseits sehr leicht Ammoniak abspaltet und andrerseits Wasser aufnimmt. Das citraconaminsaure Ammonium schmilzt bei 153°. Es verliert leicht, zumal in wässriger Lösung Ammoniak. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des frisch bereiteten Salzes erhält man das citraconaminsaure Silber als weissen krystallinischen Niederschlag, dessen völlige Abscheidung durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe sehr beschleunigt wird.

1) 0,3035 g Subst. liessen nach dem Glühen zurück 0,1370 g Silber
2) 0,3070 g „ „ „ „ „ zurück 0,1390 g „

Berechnet für		Gefunden.	
$C_5H_6NO_3Ag$		1.	2.
Ag	45.67	45.14	45.27.

Aus diesem Silbersalze erhält man leicht den Methylester der Citraconaminsäure, wenn man dasselbe einige Zeit mit einer Lösung von Jodmethyl in trockenem Aether in der Kälte stehen lässt. Der Ester ist in Aether schwer

löslich; man muss daher, um eine einigermassen befriedigende Ausbeute zu erhalten, das bei der Reaction gebildete Jodsilber zu wiederholten Malen mit Aether auskochen.

1) 0,1745 g Ester lieferten 0,3235 g CO_2 und 0,1055 g H_2O
2) 0,1812 g „ „ 0,3365 g „ „ 0,1075 g „
3) 0,2692 g „ „ 22 ccm N bei 9° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_9NO_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	50.35	50.61	50.64	—
H	6.29	6.66	6.59	—
N	9.79	—	—	9.799
O	33.57	—	—	—

Je nach dem raschen oder langsamen Verdunsten des zur Lösung nötigen Aethers erhielt man den Citraconaminsäure-methylester in weissen, feinen Nadeln, oder wasserhellen, kurzen, derben Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85°.

Die Citraconaminsäure selber erhält man, indem man die konzentrierte Lösung ihres Ammoniumsalzes in Wasser mit konzentrierter Salzsäure versetzt in Gestalt feiner weisser Nädelchen vom Schmelzpunkte 125°. Die Analyse der Säure ergab die für $C_5H_7NO_3$ berechneten Werte.

1) 0,1860 g Säure lieferten 0,3175 g CO_2 und 0,0950 g H_2O
2) 0,1850 g „ „ 0,3160 g „ „ 0,0942 g „
3) 0,2023 g „ „ 18,3 ccm N bei 1° und 754,5 mm.

Berechnet für $C_5H_7NO_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	46.51	46.55	46.58	—
H	5.43	5.67	5.65	—
N	10.85	—	—	11.16
O	57.21	—	—	—

Die Citraconaminsäure löst sich ziemlich leicht in Wasser. Sie nimmt jedoch hierbei ein Molekül Wasser auf und nach dem Verdunsten bleibt saures citraconsaures

Ammonium zurück, wie die Analysen der erhaltenen Krystalle und ihre Vergleichung mit saurem citraconsaurem Ammonium, aus Citraconsäure und Ammoniak dargestellt, zweifellos ergeben.

1) 0,1625 g Subst. lieferten 0,2415 g CO_2 und 0,0985 g H_2O
2) 0,1730 g „ „ 0,2590 g „ „ 0,1065 g „
3) 0.2605 g „ „ 22 cmm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_5H_9NO_4$		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	40.82	40.67	40.52	—
H	6.12	6.84	6.73	—
N	9.52	—	—	9.61
O	43.54	—	—	—

Der Schmelzpunkt der durch Wasseraufnahme aus Citraconaminsäure entstehenden Verbindung ist wie der des sauren citraconsauren Ammoniums 139—140°; auch die Löslichkeit beider Körper in Alkohol von 99 % ist dieselbe.

1) 3,0031 g Alkohol von 12° enthielten gelöst 0,0613 g Subst. = 2,04 %.
2) 3,4097 g Akolhol enthielten bei 12° gelöst 0,0717 g Subst. = 2,10 %.

Die Bestimmung 1. ist mit dem aus Ammoniak und Citraconsäure bereiteten, die Bestimmung 2. mit dem aus Citraconaminsäure dargestellten Salze ausgeführt.

Die Citraconaminsäure ist ihren Eigenschaften und ihrem ganzen Verhalten nach ein vollkommenes Analogon der von Anschütz durch Anlagerung von Ammoniak an Maleïnsäureanhydrid dargestellten Maleïnaminsäure [1]). Vor kurzer Zeit nun hat Anschütz auf die Berechtigung hingewiesen, mit der man der Maleïnaminsäure eine den Aldehydammoniaken oder der Carbaminsäure ähnliche Formulierung zuschreiben könne.

---

1) Ann. (1890) 259, 138.

Für die Entstehung der Aminsäure einer zweibasischen Säure aus dem entsprechenden Anhydrid durch Einwirkung von Ammoniak macht er auf folgende zwei Möglichkeiten aufmerksam. Das Ammoniak kann entweder das Brückensauerstoffatom angreifen oder das Sauerstoffatom einer der beiden vorhandenen Carbonylgruppen.

$$1)\quad \begin{array}{l} =C\text{–}CO\diagdown \\ \quad | \qquad\quad O \\ =C\text{–}CO\diagup \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} =C\text{–}CONH_2 \\ \quad | \\ =C\text{–}COOH \end{array}$$

$$2)\quad \begin{array}{l} =C\text{–}CO\diagdown \\ \quad | \qquad\quad O \\ =C\text{–}CO\diagup \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} \qquad\quad NH_2 \\ =C\text{–}C\text{–}OH \\ \quad | \qquad\quad \diagdown O \\ \quad | \qquad\quad \diagup \\ =C\text{–}CO. \end{array}$$

Letzteres wäre ähnlich der Einwirkung von Ammoniak auf die Aldehyde der Fettreihe.

$$\equiv C\text{–}C\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown H\end{array} + NH_3 = \equiv C\text{–}C\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \text{–}OH \\ \diagdown H.\end{array}$$

Den Einwurf, dass ein Hydroxyl zugleich mit einer Amidogruppe an demselben Kohlenstoffatom gebunden wohl keine sauren Eigenschaften zeigen würde, widerlegt er von vornherein durch den Hinweis auf die Carbinaminsäure $O{=}C\begin{array}{l}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH\end{array}$.

Ob das Hydroxyl saure Eigenschaften zeigt oder nicht, hängt ganz von den Komplexen ab, durch welche die freien Affinitäten des betreffenden Kohlenstoffatoms gesättigt sind.

Diesem Ideengange fügt sich die Citraconaminsäure ungezwungen ein. Ja, in noch höherem Grade tritt bei ihr das der Carbaminsäure ähnliche Verhalten zu Tage als bei der Maleïnaminsäure. Während diese erst durch wässrige Alkalien unter Aufnahme des Alkalis und Abspaltung von Ammoniak in Salze der Maleïnsäure umgewandelt wird, nimmt die Citraconaminsäure beim Lösen

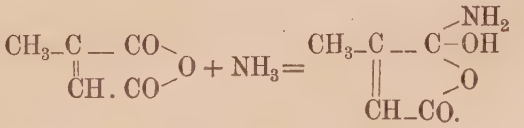
in Wasser direkt ein Molekül desselben auf unter Bildung des sauren Ammoniumsalzes der Citraconaminsäure.

Diese Wasseraufnahme entspricht völlig derjenigen, welche stattfindet bei der Umwandlung des carbaminsauren Ammoniums in kohlensaures Ammon und sie tritt ebenso leicht und unter denselben Bedingungen ein wie letztere.

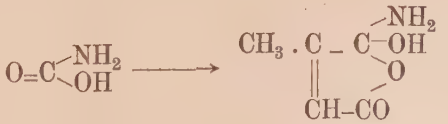
Wenn die Maleïnaminsäure grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten mit der Carbaminsäure zeigte, so war gewiss der Schluss berechtigt, dass ihr eine ähnliche Konstitution zukomme. Dadurch, dass bei der Citraconaminsäure, dem ersten Homologen der Maleïnaminsäure, diese Aehnlichkeit in verstärktem Masse hervortritt, erhebt sich die obige Ansicht über die Konstitution dieser Aminsäuren von der blossen Berechtigung zur Wahrscheinlichkeit.

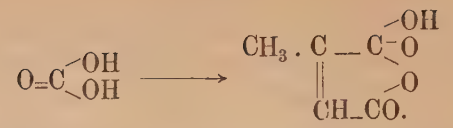
Der Schluss von den ähnlichen Eigenschaften einer Anzahl von Verbindungen auf eine ähnliche Konstitution beruht auf rein empirischen Grundlagen. Er gewinnt um so grössere Wahrscheinlichkeit, je grösser die Anzahl der in ihren entsprechenden Eigenschaften ähnlichen Körper wird.

Dieser Ausführung nach könnte man die Bildung der Citraconaminsäure folgendermassen formulieren:



Diese Formel für die Citraconaminsäure steht zur Formel der Carbaminsäure in derselben Beziehung, wie die γ-Dioxylactonformel der Citraconsäure zur Formel der Kohlensäure





und ihr Verhältnis zur Citraconsäure ist demnach dasselbe, wie das der Carbaminsäure zur Kohlensäure.

c. Einwirkung von Anilin auf die Chloride der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

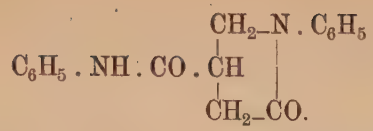
Um die Eigenschaften dieser drei isomeren Säuren genauer festzustellen, hatten seiner Zeit Petri [1]) und darnach Strecker [2]) sich bemüht, eine Reihe einfacher Derivate derselben darzustellen.

Unter anderem stellte Petri fest, dass der Itaconsäure und Mesaconsäure je ein Chlorid zukommt; die Existenz des Citraconylchlorids konnte er nicht mit Sicherheit nachweisen. Dies gelang erst Strecker, der im Anschluss an die Arbeit Petri's seine Untersuchung auch auf die Amide und Anilide der drei isomeren Säuren ausdehnte um darzulegen, dass auch hier isomere Körper vorhanden seien, welche den drei Säuren entsprächen.

Zur Darstellung des Citraconsäuredianilids und Mesaconsäuredianilids bediente er sich der Chloride der entsprechenden Säuren. Bei der Einwirkung von Anilin auf Itaconylchlorid erzielte er gar kein Resultat. Als Itaconsäuredianilid beschreibt er einen von Gottlieb schon durch Erhitzen mit Anilin erhaltenen Körper vom Schmelzpunkte 185°, den Anschütz und Reuter später als Anilid der Pseudoitaconanilsäure erkannt haben [3]).

---

1) Berl. Ber. (1881) 14, 1634.
2) Berl. Ber. (1882) 15, 1639.
3) Ann. (1889) 254, 147.



Nun hatte Anschüttz in Gemeinschaft mit Gerlings[1]) bei der Einwirkung einer zur Dianilidbildung unzureichenden Menge Anilin auf Fumarylchlorid als Zwischenprodukt zwischen der Fumarsäure und ihrem Dianilid ein Anilsäurechlorid erhalten:

und war von letzterem ausgehend zu einer der Fumarsäure entsprechenden Anilsäure gelangt.

Angeregt durch diese Resultate, nahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf die Chloride der drei Säuren von diesem neuen Gesichtspunkte aus wieder auf und hoffte dabei zu ähnlichen Derivaten zu gelangen wie Anschütz und Gerlings. Jedoch nur beim Mesaconylchlorid verwirklichte sich diese Hoffnung, indem es gelang, das Mesaconanilsäurechlorid zu fassen und aus demselben eine Anilsäure darzustellen, welche verschieden war von der aus Citraconsäureanhydrid und Anilin dargestellten, bisher auf Grund ihrer durch verseifende Reagentien erfolgenden Spaltung in Mesaconsäure und Anilin Mesaconanilsäure genannten Säure. Um Irrtümer zu vermeiden, möchte ich vorschlagen, der letzteren Säure den von Gottlieb ihr früher schon verliehenen Namen Citraconanilsäure zurückzugeben und die neue Säure, die aus einem einfachen Abkömmling der Mesaconsäure entstanden, mit Mesaconanilsäure zu bezeichnen.

Was die Darstellung der Chloride betrifft, so stellte ich dieselben nach den Angaben von Strecker aus den betreffenden Säuren durch Phosphorpentachlorid dar. Ihre

1) Ann. (1890) 259, 140.

Siedepunkte fand ich teilweise etwas verschieden von den von Strecker angegebenen.

	Siedepunkt.	Druck in mm	Badtemp.
Itaconylchlorid	95° (109)	12 (17)	115°-117° (125)
Citraconylchlorid	102° (95)	13 (17)	120° (135)
Mesaconylchlorid	70° (86)	12 (25)	87° (128)

Die eingeklammerten Zahlen sind die von Strecker bestimmten Werte.

Itaconylchlorid und Anilin.

Beim Vermischen der starkverdünnten ätherischen Lösungen von Anilin (2 Mol.) und Itaconylchlorid (1 Mol.) bildet sich ein schmutzig weisser Niederschlag. Derselbe enthielt neben salzsaurem Anilin noch eine andere Verbindung, die sich durch Auswaschen des Niederschlages mit Wasser isolieren liess und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 145° zeigte. In dem vom Niederschlage abfiltrierten Aether wurden neben unverändertem Chlorid nur noch ziemliche Mengen dieses Körpers vom Schmelzpunkt 145° aufgefunden. Dieser ist den Analysen zufolge das wahre Dianilid der Itaconsäure.

Itaconsäuredianilid.

Wie vorhin mitgeteilt, entsteht dasselbe aus Itaconylchlorid und Anilin und schmilzt bei 145°. Es ist kaum löslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in weissen mattglänzenden Blättchen, deren Analyse auf die Formel $C_{17}H_{16}N_2O_2$ stimmende Werte ergab.

1) 0,1705 g Subst. lieferten 0,4545 g CO_2 und 0,0935 g H_2O
2) 0,2617 g „ „ 21,7 ccm N bei 7° und 756,5 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$		Gefunden. 1.	2.
C	72.86	72.70	—
H	5.71	6.09	—
N	10.00	—	10.01
O	11.43	—	—

Citraconylchlorid und Anilin.

Bringt man unter den beim Itaconylchlorid angegebenen Verhältnissen das Anilin mit Citraconylchlorid zusammen, so bildet sich ebenfalls ein weisser Niederschlag, der aus salzsaurem Anilin und dem von Strecker beschriebenen Citraconsäuredianilid besteht. Die Stellen, an welchen das Anilin mit der ätherischen Lösung des Citraconylchlorids in Berührung kommt, färben sich anfangs intensiv gelb, allein nach wenigen Augenblicken verschwindet die Farbe wieder.

In der vom Niederschlage abfiltrierten, fast farblosen Lösung findet sich neben beträchtlichen Mengen des Dianilids auch Citraconanil. Wahrscheinlich findet, wie man aus der vorübergehenden Färbung schliessen darf, zuerst die Bildung des Citraconanilsäurechlorids statt; dieses ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet sofort Salzsäure ab und bildet so Citraconanil.

Mesaconylchlorid und Anilin.

Versetzt man die ätherische Lösung des Mesaconylchlorids mit der Hälfte des zur Dianilidbildung notwendigen Anilins, filtriert den Aether von dem aus salzsaurem Anilin und in Aether unlöslichen Mesaconsäuredianilid bestehenden Niederschlage ab und lässt das Filtrat im Vakuum verdunsten, so hinterbleibt eine gelb gefärbte krystallinische Masse. Diese ist das Mesaconanilsäurechlorid.

Mesaconanilsäurechlorid.

$C_{11}H_{10}NO_2Cl$.

Zur Analyse wurde dasselbe aus Aether, in dem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert und die erhaltenen gelblichen Nadeln wurden auf Thonscherben im Vakuum getrocknet. Aus der ätherischen Lösung wird es durch Ligroïn gefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 101°.

1) 0,1685 g lieferten 0,3662 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.
2) 0,1685 g „ 0,3660 g „ „ 0,0770 g „
3) 0,2690 g „ 0,1735 g AgCl = 0,042921 g Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2Cl$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	59.06	59.29	59.24	—
H	4.47	5.11	5.07	—
N	6.26	—	—	—
Cl	15.88	—	—	15.95
O	14.32	—	—	—

Das Mesaconanilsäurechlorid ist ein äusserst reaktionsfähiger Körper, der sein Chlor gegen andere Atomkomplexe austauscht.

Mesaconanilsäure.

Beim Stehenlassen des Mesaconanilsäurechlorids mit Wasser, rascher beim Erwärmen desselben mit verdünnter Natronlauge, verwandelt es sich unter Austausch des Chlors gegen Hydroxyl in die Mesaconanilsäure, welche sich von der Citraconanilsäure durch den um 47 ° höheren Schmelzpunkt unterscheidet.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die neue Anilsäure in Form weisser, schwach glänzender Blättchen aus, die sehr schwer in Wasser löslich sind und bei 198° schmelzen.

1) 0,1589 g Säure lieferten 0,3752 g CO_2 und 0,0852 g H_2O
2) 0,2260 g „ „ 15 ccm N bei 21,5 ° und 758 mm
3) 0,2045 g „ „ 13,3 ccm N bei 22 ° „ 759 „

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$		Gefunden. 1.	2.	3.
C	64.39	64.33	—	—
H	5.37	5.77	—	—
N	6.83	—	7.61	7.36
O	23.41	—	—	—

Aus 1 g Anilsäurechlorid wurden 0,7—0,8 g Anilsäure erhalten.

Mesaconanilsäuremethylester.

Der Mesaconanilsäuremethylester entsteht unmittelbar beim Lösen des Mesaconanilsäurechlorids in Methylalkohol. Er bildet aus Aether umkrystallisiert weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 85°. Eine Verbrennung gab Zahlen, die auf die Formel $C_{12}H_{13}NO_3$ stimmten.

0,1632 g Ester lieferten 0,3940g CO_2 und 0,0945 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_3$	Gefunden.
C 65.75	65.84
H 5.94	5.42

Zur besseren Uebersicht über die im Vorstehenden beschriebenen Versuche halte ich es für nicht unzweckmässig, die Ergebnisse derselben zum Schlusse zu rekapitulieren.

Im ersten Teile meiner Arbeit habe ich die Kondensationsprodukte untersucht, die Reissert beim Erhitzen der von Schiller-Wechsler synthetisch dargestellten β-Anilidobrenzweinsäure erhalten hatte. Dies waren das Pyranilpyroïnlacton und das N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton. Für das Pyranilpyroïnlacton Reissert's, welches schon von Anschütz und Hensel als Citraconanil reklamiert worden war, wurde auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften endgültig der Beweis erbracht, dass es wirklich mit Citraconanil identisch ist.

Das N-Phenyl-α-keto-γ-oxy-β-α_1-dimethyl-β-anilido-α_1-tetrahydropyridincarbonsäurelacton, dessen Entdeckung Reissert gleich mit der des Pyranilpyroïnlactons gemacht hatte, erwies sich als β-Anilidobrenzweinanil.

Dies ergab sich aus der Identität seiner Acetylverbindung mit synthetisch dargestelltem β-Acetanilidobrenzweinanil.

Die sämmtlichen von Reissert aus letzterer Verbindung dargestellten angeblichen Pyridin- und Pyrrol-Derivate sind nebst dem Ausgangskörper aus der Litteratur zu streichen.

Im zweiten Hauptteile meiner Arbeit verfolgte ich zunächst das von Anschütz und Reuter wiederaufgenommene Studium der Einwirkung von Anilin auf Itaconsäure weiter, indem ich Homologe des Anilins und Phenylhydrazin mit Itaconsäure in Reaktion brachte. Hierbei erhielt ich Verbindungen, die wie die Pseudoitaconanilsäure als Lactone der entsprechend γ-substituierten Brenzweinsäure aufzufassen sind.

Die Addition von Ammoniak an die doppelte Bindung der Itaconsäure durch direkte Einwirkung beider Körper aufeinander, ist mir bisher noch nicht gelungen.

Ferner liess ich Ammoniak einwirken auf die Anhydride der Itaconsäure und Citraconsäure und gelangte so zu Aminsäuren, von denen die Citraconaminsäure ein besonderes Interesse beansprucht. Dieselbe zeigt grosse Aehnlichkeit mit der von Anschütz beschriebenen Maleïnaminsäure, übertrifft jedoch letztere noch in Bezug auf die leichte Zersetzlichkeit. Die Citraconaminsäure nimmt mit Wasser zusammengebracht sofort ein Molekül desselben auf unter Bildung von saurem Ammoniumcitraconat.

Sie verhält sich hierin analog der Carbaminsäure, deren Ammoniumsalz unter Wasseraufnahme in kohlensaures Ammon übergeht. Die von Anschütz aus dem Verhalten der Maleïnaminsäure gezogene Folgerung, dass man berechtigt sei, ihr eine der Carbaminsäure ähnliche Konstitution zuzuschreiben, lässt sich auch auf die Citraconaminsäure übertragen, ja das Studium derselben hat obige Anschauung um vieles wahrscheinlicher gemacht.

Zuletzt in dieser Arbeit habe ich die Einwirkung einer zur Dianilidbildung unzureichenden Menge Anilins auf die Chloride der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure beschrieben. Das Itaconylchlorid lieferte hierbei das bisher

unbekannte Itaconsäuredianilid, das Citraconylchlorid das entsprechende Dianilid und Citraconanil. Nur aus dem Mesaconylchlorid konnte eine dem von Anschütz und Gerlings dargestellten Fumaranilsäurechlorid analoge Verbindung erhalten werden. Dieselbe führte in gleicher Weise, wie das Fumaranilsäurechlorid zur Fumaranilsäure, zu einer neuen Säure, die entsprechend ihrer Darstellung Mesaconanilsäure genannt wurde.

Vita.

Geboren wurde ich, Oswald Scharfenberg, evangelischer Konfession, am 25. August 1869. Meine Eltern sind O. Scharfenberg und Hulda, geb. Klein.

Meine höhere Schulbildung erhielt ich auf dem städtischen Realgymnasium zu Düsseldorf, welches ich Ostern 1887 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Von Ostern 1887—1888 studierte ich an der Königl. Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin Naturwissenschaften.

Ostern 1889 wurde ich an der hiesigen Hochschule immatriculiert, welcher ich seitdem ununterbrochen angehört habe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

in Berlin:

Biedermann, Ebbinghaus, Fock, Gabriel, v. Hofmann, Krabbe, Landolt, Pringsheim, Rammelsberg, Schotten, Tschirch, Wesendonck, Wichelhaus, Will;

in Bonn:

Anschütz, Kekulé, Laspeyres, Strasburger.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Danke verpflichtet; ganz besonders aber spreche ich dem Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. A. Kekulé und Herrn Prof. Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für die vielseitige Anregung, die mir von denselben während meines Studiums zu Teil geworden, meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1.

Das Verhalten der Citraconsäure entspricht vollständig der Dioxylactonformel.

2.

Es ist nicht unbedingt notwendig, tautomere Formen für organische Verbindungen anzunehmen.

3.

Die Kekulé'sche Formel der Knallsäure erklärt am besten die Umsetzungen derselben.

4.

Das Wasser in den Pflanzen wird nicht in den Zellwänden, sondern im Lumen der trachealen Elemente geführt.

5.

Bei der Befruchtung kommt es nur auf die Vereinigung zweier Zellkerne an.